

ABSTRACT ATTACHED

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59356

(43) 公開日 平成9年(1997) 3月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/06	N L Z		C 0 8 G 63/06	N L Z
63/08			63/08	
81/00	N U T		81/00	N U T

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-240849

(22) 出願日 平成7年(1995) 8月24日

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 神田 泰治

山口県防府市大字牟礼3818-2

(72) 発明者 大西 克己

山口県防府市鐘紡町5番2-2

(72) 発明者 吉瀬 良文

京都市中京区西ノ京桑原町1 株式会社島津製作所三条工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸共重合物

(57) 【要約】

【課題】 透明性を有し、かつ靱性、耐衝撃性に著しく優れた性能を有する生分解性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸セグメント (A) と、ポリカプロラクトンセグメント (B) を重量比 (A/B) 99/1 ~ 50/50 の範囲でブロック共重合することを特徴とするポリ乳酸共重合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸セグメント(A)と、ポリカプロラクトンセグメント(B)とが結合されたブロック共重合体であり、ポリ乳酸成分とポリカプロラクトン成分との重量比(A/B)が99/1~50/50であることを特徴とする共重合物。

【請求項2】 ポリカプロラクトンあるいはポリカプロラクトンセグメント(B)の平均分子量が1万以上である請求項1記載の共重合物。

【請求項3】 少なくとも1つの分子末端に水酸基を有するポリカプロラクトンとラクチドを反応させることを特徴とする請求項1~2記載の共重合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性および透明性を有し、かつ靱性、耐衝撃性に著しく優れた性能を有する樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より成形材料としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等が用いられており、その消費量は年々増加している。それに伴い、使用後の廃棄物の量も増加している。これら廃棄物は現在焼却あるいは土中埋設により処理されている。しかし、これらには生分解性がなく、放置された状態で永く残存する。今後の消費量から考慮すると、現在の処理方法では限界があり、新しい処理方法の開発が急務である。

【0003】新しい処理方法の1つとして、リサイクル可能な樹脂を回収し、分別後再利用する方法がある。しかし、現実的には回収が困難な上、樹脂を分離するには高度の技術と高価な設備を必要とする。そして、これらを再利用するには、用途が限定されるという欠点も有している。そこで最近では、別の処理方法として、土中、水中に存在する微生物の作用により樹脂を分解させる方法が提案され、この目的に適った種々の生分解性ポリマーが開発されている。これら生分解性ポリマーの中でも、強度が高く、しかも透明性を有するものとしてポリ乳酸を代表とする短鎖脂肪酸族ポリエステルが挙げられる。しかし、これらのポリマーは靱性・耐衝撃性が低いために成形品は壊れやすく用途が限定される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、生分解性及び透明性を有し、強度を保持したまま靱性を向上させた樹脂組成物について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の課題は、ポリ乳酸セグメント(A)とカプロラクトンセグメント(B)とが結合されたブロック共重合体であり、ポリ乳酸成分とポリカプロラクトン成分との重量比(A/B)

が99/1~50/50であることを特徴とする共重合物によって達成される。ここでセグメントとはポリマー分子鎖の部分という。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明共重合物の主要な成分であるポリ乳酸(A)は、乳酸を直接脱水重縮合する方法、あるいはポリ乳酸のオリゴマー等を解重合してラクチドを合成した後、ラクチドを開環重合する方法等公知の手段で製造することができる。このポリマー中には不斉炭素を有し、L体、D体、DL(ラセミ)体の3種の光学異性体が存在するが、それらいずれでも良く、またそれらの光学異性体の混合物であっても良い。しかし、物性の面から考慮するとL体の含有率が95%以上である方が好ましい。

【0007】本発明の共重合物の第2成分であるポリカプロラクトン(B)はカプロラクトンの重合体で、例えばカプロラクトンと触媒を攪拌機を備えた反応容器に入れ180~250℃、窒素気流下、反応させると白色のポリカプロラクトンを得ることができる。重合開始剤にジオールを用いれば、両末端に水酸基を持つポリマーが得られ、重合開始剤を用いなければ、片末端に水酸基を持ち他末端にカルボキシル基を有するポリマーが得られるが、両者共本発明の目的に好ましく用いられる。

【0008】本発明の共重合物は、少なくとも1つの末端に水酸基を有するポリカプロラクトン(B)とラクチドとを触媒の存在下、溶融重合することによって得ることができる。上記方法によって、ポリ乳酸セグメント(A)とポリカプロラクトンセグメント(B)とのブロック共重合体を得られる。本発明の目的に沿うためには、乳酸成分とカプロラクトン成分の主要部分(50重量%以上、好ましくは70重量%以上、更に好ましくは90重量%以上)はブロックポリマーを形成している必要がある。すなわちランダム共重合は結晶性、融点、耐熱性の著しい低下をもたらす、かつ強靱性の改良効果が少なく、好ましくない。

【0009】ポリ乳酸セグメント(A)とポリカプロラクトンセグメント(B)とは互いに結合してブロック共重合物を形成する。ブロック共重合物のなかのポリ乳酸セグメント(A)とポリカプロラクトンセグメント(B)との重量比(A/B)は99/1~50/50である。一般にポリカプロラクトンセグメント(B)の量が多くなると、柔軟性、耐衝撃強度、靱性等が向上するが、耐熱性、強度などが低下する傾向にある。本発明の目的を達成するには、共重合体中のポリカプロラクトンセグメント(B)の重量比率は1~50%の範囲であり、好ましくは5~40%、更に好ましくは10~30%の範囲である。

【0010】本発明においてポリカプロラクトンセグメント(B)は、ポリカプロラクトンホモポリマーおよびポリカプロラクトンを主成分(70重量%以上)とし、

それに少量(例えば1~30重量%)の他成分が共重合されているものを包含する。カプロラクトンと共重合可能な成分(例えばグリコリドなどのポリエステル形成成分)が30重量%程度以下共重合されていてもポリカプロラクトンの靱性改良効果が発揮されれば、本発明の目的に用いられる。共重合カプロラクトンを用いる効果の1つは、ポリカプロラクトンの結晶性の低下により、柔軟性や耐衝撃性の改良効果が大きくなることである。ラクチドとの熔融共重合で分子量の十分大きい、例えば分子量10万以上のブロック共重合体を得るには、ポリカプロラクトンの平均分子量は1万以上、好ましくは3万以上、さらに好ましくは5万以上がよい。

【0011】ポリ乳酸セグメント(A)とポリカプロラクトンセグメント(B)とは、結合してブロック共重合体を形成する。両セグメントの結合は、前述の熔融共重合ではエステル結合であるが、他の結合例えば尿素結合、ウレタン結合等でも良い。また、片末端または両末端に水酸基を有するポリ乳酸とポリカプロラクトンとにジカルボン酸の無水物や塩化物、ジイソシアネートなどを反応させ、ポリ乳酸とポリカプロラクトンとが結合したブロック共重合体を得られる。

【0012】末端に水酸基を有するポリカプロラクトンとラクチドを熔融共重合してブロック共重合を得る方法は、最も容易で実用性が高い。この熔融ブロック共重合方法では、高分子量の共重合体を得るためには、前述のようにポリカプロラクトンセグメントの分子量は、5万以上が最も好ましいが、このように分子量の高いポリカプロラクトンセグメントを有するブロック共重合体は、耐熱性や結晶性をあまり損なわないで柔軟性や靱性を高める効果に優れており、最も好ましい共重合形態である。

【0013】本発明の共重合物の主要部分(例えば50重量%以上、好ましくは70重量%以上、更に好ましくは90重量%以上)はブロック共重合体であるが、一部に乳酸と他の成分のランダム共重合部分が共存してもよい。ランダム共重合の目的は、融点の低下により、熔融重合や熔融成形の温度を低め、その操作を容易にすることや、成形品の弾性率(剛性率)を低減し、柔軟性を改良することなどである。このような改良のための少量(例えば1~30%、特に3~10%)の共重合成分としては、乳酸の光学異性体(L, D, D/L)、グリコール酸、グリコリド、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸、アルキレンエーテルジオール、アルキレン、カーボネートジオール、カプロラクトンその他のエステル結合形成性単量体および2量体などが挙げられる。

【0014】本発明の共重合物の分子量は、特に制限されないが、実用上十分な強度を有する成形品(フィルム、繊維を含む)を得るためには、分子量5万以上、好ましくは8万以上、さらに好ましくは10~30万が良い。

【0015】本発明の共重合物には、必要に応じて顔料、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、艶消剤、劣化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、滑り剤、核剤、金属粉、無機フィラー、カーボンブラック、増粘剤、粘度安定剤等を任意の割合で添加することができる。添加方法については任意である。また、樹脂表面への添加剤の接着性を増加させるためブレンドオイルも添加できる。

【0016】この樹脂組成物は生分解性および透明性を有し、かつ靱性、耐衝撃性に著しく優れた性能を有するため、各種成形品、シート、フィルム、ボトル、チューブ、板、繊維、編物、不織布、モノフィラメント、ロープ、網その他各種成形品に好適に用いることができ、かつ使用後は地中埋設などにより分解する素材として有用である。

【0017】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。

樹脂組成物の評価方法

① 機械物性評価

引張強度と引張伸び、曲げ強度、Izod衝撃強度はJIS法に準じた方法で測定し、耐衝撃性を評価した。

【0018】② 生分解性評価

フィルムに成形し(延伸倍率2.8倍、厚さ約10 μ)、これを活性汚泥中に埋設し、埋設前と3ヶ月埋設後との間の重量変化率(%)を測定した。

【0019】実施例1~3

カプロラクトン100重量部と触媒としてテトラブトキシチタネート0.01重量部を攪拌機を備えた反応容器に入れ、窒素気流下、180~250℃で1時間反応させた。その後、減圧にしてそのままの温度で攪拌し、さらに重合を進行させると同時に未反応のカプロラクトンを留去し、2時間重合後、平均分子量53,000のポリカプロラクトン(B)を得た。次に ϵ -ラクチド95重量部と上記で得られたポリカプロラクトン(B)5重量部を攪拌機を備えた反応容器に入れ、190℃、窒素気流下で攪拌しながら溶解させた後、2-エチルヘキサン酸スズ0.06重量部を添加して20分間重合させて、ポリ乳酸(A)とポリカプロラクトン(B)のブロック共重合ポリマーで平均分子量155,000のものを得た。この共重合ポリマーをチップ状に成形した後、メチルエチルケトンで洗浄して、残存ラクチド(約10%)を除去した後、物性を測定した(実施例1)。

【0020】同様にしてラクチドと上記ポリカプロラクトンとのブロック共重合物で、共重合比(A/B)90/10(実施例2)、および70/30(実施例3)のものを得た。それぞれの共重合体の分子量は148,000および113,000であり、同様に洗浄してそれぞれの物性を測定した。

【0021】比較例1

ϵ -ラクチド100重量部を攪拌機を備えた反応容器に

入れ、190℃、窒素気流下で攪拌しながら溶解させた後、2-エチルヘキサン酸スズ0.06重量部を添加して20分間重合させて分子量163,000のポリ乳酸（ホモポリマー）を得た。そしてこのポリマーの物性を測定した。その結果、実施例と比べ耐衝撃性は著しく低かった。

【0022】比較例2

実施例1と同様の方法でカプロラクトンから分子量55,000のポリカプロラクトンを製造し、このポリマーの物性を測定した。その結果、耐衝撃性はあるが、不透明なポリマーであった。

【0023】比較例3

ε-ラクチド90重量部とカプロラクトン10重量部を攪拌機を備えた反応容器に入れ、190℃、窒素気流下で攪拌しながら溶解させた後、2-エチルヘキサン酸スズ0.06重量部を添加して1時間重合後、減圧にしてそのままの温度で2時間重合後、平均分子量150,0

00のランダム共重合ポリマーを得た。この共重ポリマーをチップ状に成形した後、メチルエチルケトンで洗浄して、残存ラクチド（約10%）を除去した後、物性を測定した。その結果、透明性はあるものの、耐衝撃性は著しく低かった。

【0024】比較例4

ε-ラクチドとカプロラクトンを別々に重合し、各々分子量151,000と83,000のポリマーを得た。得られたポリ乳酸90重量部とポリカプロラクトン10重量部を熔融混練法にてポリマーブレンドした。得られた混合ポリマーの物性を測定した。その結果、不透明なポリマーであり、耐衝撃性も低かった。

【0025】以上の実施例および比較例で製造した樹脂組成物の物性をまとめ表1に示す。

【0026】

【表1】

	組成 (重量部)	外 観	衝撃強度 kgf-cm/cm	引張強度 kgf/cm ²	引張伸び率 %	山形突起率 kgf/cm ²	生分解性 (活性汚泥浸出後)	
							外 観	重量減少率 %
実施例1	PLLA(55)/PCL(5)	透 明	5.0	580	50	27,500	変化有り	45
実施例2	PLLA(90)/PCL(10)	透 明	5.4	565	58	24,400	変化有り	55
実施例3	PLLA(70)/PCL(30)	透 明	6.3	540	84	23,600	変化有り	60
比較例1	PLLA	透 明	1.9	550	2	30,400	変化有り	40
比較例2	PCL	不透明 (白色)	N. B.	150	430	3,600	変化有り	55
比較例3	PLLA(90)/PCL(10) *2	透 明	2.0	400	2	25,300	変化有り	50
比較例4	PLLA(90)/PCL(10) *3	不透明 (白色)	2.2	565	2	28,700	変化有り	55

*1 ノッチ付き 1/4インチ

*2 PLLA, PCLともモノマーから重合

*3 PLLA, PCLのポリマーブレンド

【0027】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は透明性、柔軟性、耐衝撃性に優れた生分解性ポリマーであり、各種成形

品、シート、フィルム、ボトル、および繊維等に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 康宏

京都市中京区西ノ京桑原町1 株式会社島
津製作所三条工場内

1

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09059356 A**

(43) Date of publication of application: **04.03.97**

(51) Int. Cl
C08G 63/06
C08G 63/08
C08G 81/00

(21) Application number: **07240849**

(22) Date of filing: **24.08.95**

(71) Applicant: **KANEBO LTD SHIMADZU CORP**

(72) Inventor:
KANDA TAIJI
ONISHI KATSUMI
KICHISE YOSHIFUMI
FUJII YASUHIRO

(54) POLYLACTIC ACID COPOLYMER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a block copolymer containing polylactic acid segment and polycaprolactone segment bonded with each other at a specific weight ratio, having excellent transparency, flexibility, impact resistance and biodegradability and suitable for various molded article, sheet, film, bottle, fiber, etc.

SOLUTION: This copolymer is a block copolymer

composed of (A) a polylactic acid segment and (B) a polycaprolactone segment (e.g. having an average molecular weight of $\approx 10,000$) bonded to each other at a weight ratio A/B of 99/1 to 50/50. The copolymer can be produced e.g. by melting a polycaprolactone having OH on the molecular terminal and a lactide under heating, adding tin 2-ethylhexanoate to the mixture and copolymerizing the components in molten state.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)